

Ueber die aus **Dinaphtylsulfoharnstoff** durch
Addition von **Alkylhaloïden** entstehenden

B A S E N

und deren

Umsetzungsproducte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde.

Der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Königlichen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Ferdinand Evers

aus Düsseldorf.

Berlin.

Druck von Gustav Koblinsky, C. Rosenthaler-Str. 61.

1888.

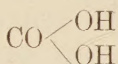


Digitized by the Internet Archive
in 2026

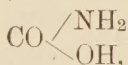
Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung
gewidmet.

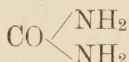
Von der hypothetischen Kohlensäure



leiten sich eine Aminsäure, die Carbaminsäure

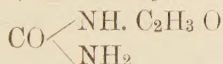


ein Imid, Carbimid: $\text{CO}:\text{NH}$ und ein Amid, der Harnstoff:



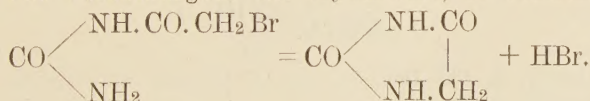
ab. Dieser Auffassung des Harnstoffs entsprechen die Bildungsweisen, welche den Säureamiden im Allgemeinen zukommen: Die durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säurechloride, hier Kohlenstoffoxychlorid¹⁾, und auf die Säureester, hier Kohlensäurediäthylester²⁾.

Durch Ersetzung des Amidwasserstoffs durch Alkoholradicale entstehen die alkylirten Harnstoffe; während durch Substitution eines Wasserstoffatoms einer Amidgruppe durch Säureradical die Ureide gebildet werden, unter denen man die der einwerthigen Säuren, wie Acetylharnstoff:



und die der zweiwerthigen, die Harnsäurederivate, unterscheidet.

Aus dem Bromacetylharnstoff hat Baeyer³⁾ mittelst Ammoniak den Glycolylharnstoff erhalten, der als Typus einer Reihe von Verbindungen: der Hydantoine, zu bezeichnen ist:



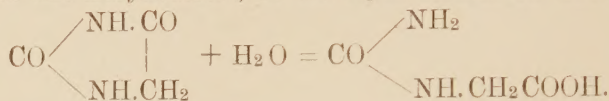
¹⁾ Natanson, A. 98, 289.

Bonchardat, Zeitschrift f. Ch. 1870, 58.

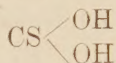
²⁾ Natanson, l. c.

³⁾ Berichte 8, 612.

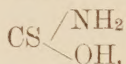
Diese Hydantoïne gehen durch Wasseraufnahme beim Kochen mit Barytwasser¹⁾ in die Hydantoïnsäuren über:



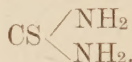
Von der Sulfokohlensäure:



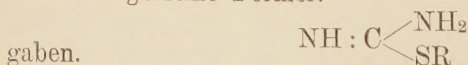
deriviren in gleicher Weise, wie oben, die nur in ihren Estern bekannte Sulfo- oder Thiocarbaminsäure:



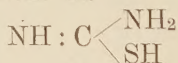
ein Thioimid CS:NH und ein Thioamid, der Sulfo- oder Thioharnstoff:



Claus hat nun im Jahre 1874²⁾ durch Einwirkung von Jodaethyl auf den Sulfoharnstoff ein basisches Additionsproduct erhalten, welches, verschieden von dem anfangs erwarteten Aethylsulfoharnstoff, beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien Mercaptan abspaltete. Einige Zeit später haben sich Bernthsen und Klinger³⁾, W. Will⁴⁾ und Rathke⁵⁾ näher mit dieser Reaction beschäftigt und gefunden, dass nicht allein der gewöhnliche Sulfoharnstoff, sondern auch die alkylirten Sulfoharnstoffe bei der Einwirkung von Alkylhaloiden basische Additionsproducte liefern, in welchen das Alkyl mit dem Schwefel verbunden angenommen werden musste und denen sie die allgemeine Formel:



Rathke⁶⁾ hat aus der Constitution dieser Verbindungen diejenige des Sulfoharnstoffs als



¹⁾ Baeyer, A. 130, 160.

²⁾ Berichte 7, 235.

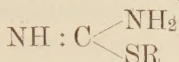
³⁾ Berichte 11, 492 und 12, 574.

⁴⁾ Berichte 14, 1485 und 15, 1309, 338.

⁵⁾ Berichte 14, 1774.

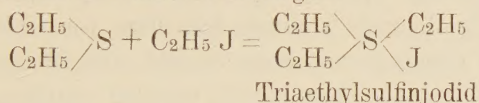
⁶⁾ Berichte l. c.

annehmen zu müssen geglaubt. Zahlreiche Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Bildung einer Verbindung



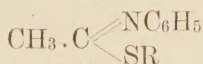
aus dem symmetrisch angenommenen Sulfoharnstoff recht wohl erklärlich, ja unzweifelhaft ist.

Claus¹⁾ hatte bereits früher den Gedanken ausgesprochen, dass die Additionsfähigkeit des Sulfoharnstoffs durch das in ihm enthaltene Schwefelatom bedingt sei — eine Ansicht, die durch die Untersuchungen A. v. Oefele's²⁾ und A. Cahours'³⁾ über die durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf die Alkylsulfide entstehenden Sulfinverbindungen:



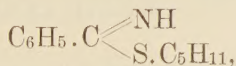
wohl ihre Berechtigung hatte.

Bernthsen⁴⁾ hat dann einige Jahre später gezeigt, dass auch die Thiamide der einbasischen Säuren mit Alkylhaloïden Additionsproducte geben, in denen ebenfalls das Alkyl mit dem Schwefel verbunden zu sein schien. Später haben auch Wallach und Bleibtreu⁵⁾ durch Einwirkung von Bromäthyl und Jodmethyl auf Natriumthiacetanilid und Acetothianilid analoge Additionsproducte erhalten, denen sie die Benennung „Isothiamide“ und die Constitution:



beileigten.

Als kurze Zeit darauf Pinner und Klein⁶⁾ einer von ihnen durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemisch von Benzonitril und Amylmercaptan dargestellten Verbindung, dem Benzimidothiamylaether eine analoge Constitution zuschrieben:



1) Annalen 179, 145 und Berichte 8, 41.

2) Annalen 132, 82.

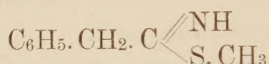
3) Annalen 135, 355 und Compt. rend. LX, 620.

4) Annalen 192, 1—60; Berichte 10, 36 und 1235.

5) Berichte 11, 1590.

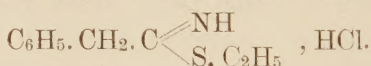
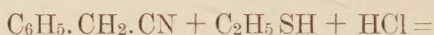
6) Berichte 11, 1825.

wurde es zur Gewissheit, dass die bereits oben erwähnten Additionsproducte, welche durch Einwirkung von Jodmethyl oder Bromäthyl auf Phenylacetothiamid ($C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$) entstehen, in dieselbe Gruppe von Verbindungen gehörten, wie die von O. Wallach und Pinner und Klein beschriebenen, und es stellte sich in der That heraus¹⁾, dass dieselben bei allen Spaltungsreactionen Mercaptan abgaben, dass ihnen demnach die Constitution:



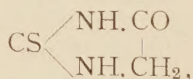
Phenylacetimidothiometethyläther

zukam. Hierfür sprach auch die Bildung dieser „Imidothioäther“ („Isothiamide“) durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein Gemisch von Benzyleyanid und Mercaptan — dieselbe Reaction, die oben bereits erwähnt wurde:

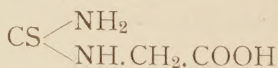


Theilweise anschliessend an diese Arbeiten veröffentlichten Liebermann und Lange²⁾ einige Zeit nachher ihre Untersuchungen über die Sulfhydanthione, die durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf die Sulfoharnstoffe entstehen.

Man nahm bisher die Constitution des Sulfhydanthions³⁾, dem gewöhnlichen Hydantoin entsprechend, als



die der Sulfhydanthionsäure⁴⁾ als



an.

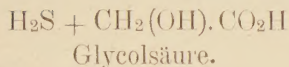
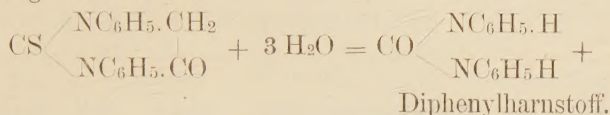
¹⁾ Annalen 197, 341.

²⁾ Berichte 12, 1588.

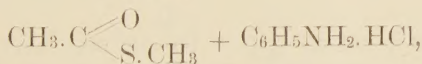
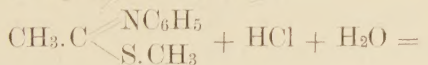
³⁾ Volhard, Ann. 166, 133 und J. pr. Ch. [2] 9, 6.
Maly, Ann. 168, 133 und Wiener Mon. 1873.

⁴⁾ Maly, Berichte 10, 1850; Ann. 189, 380.

Für diese Constitution schien auch die Spaltungsreaction des Lange'schen¹⁾ Diphenylsulphydantoins mit Kali eine Stütze zu sein, wobei sich dasselbe nach der von Lange aufgestellten Gleichung zersetzte:



Liebermann²⁾ hat nun in Gemeinschaft mit Lange gefunden, dass bei mässiger Einwirkung von Kali die Spaltung nicht in dieser Weise verlief, sondern dass neben Diphenylharnstoff Thioglycolsäure gebildet wurde. Hierdurch wurde die bisher angenommene Formel des Diphenylsulphydantoins in Zweifel gestellt. Da Versuche zeigten, dass weder etwa intermediär gebildete Glycolsäure, noch etwa intermediär gebildeter Diphenylsulfoharnstoff beim Kochen mit Schwefelalkali Thioglycolsäure gaben — Versuche, die schon früher von Andreasch³⁾ angestellt worden sind — so musste die Thioglycolsäure als ein primäres Spaltungsproduct des Sulphydantoins angesehen werden, und damit war die bisherige Formel für das Sulphydantoin hinfällig geworden. Es zeigte sich auch, dass die Sulphydantoine mit Mineralsäuren⁴⁾ bei höherer Temperatur Chlorammonium, bezl. salzsaures Anilin abspalteten und dass an Stelle des Ammoniak- bezl. Anilinrestes ein Sauerstoffatom trat. Da eine ganz analoge Reaction bereits Wallach und Bleibtreu⁵⁾ bei den Isothiamiden, z. B. dem Methylthioacetanilid nachgewiesen haben:



¹⁾ Berichte 12, 595; Inaug. Diss, Göttingen 1880.

²⁾ Berichte 13, 276, 682 und 1575; Ann. 207, 121.

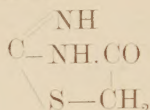
³⁾ Berichte 12, 1385.

⁴⁾ Volhard J. pr. Ch. Bd. 9, 8.

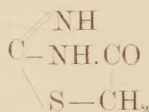
Liebermann und Lange, l. c.

⁵⁾ l. c.

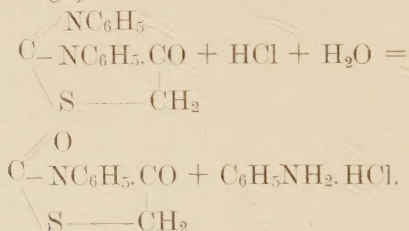
so kamen Liebermann und Lange zu dem Resultate, dass auch die Sulfhydatoine eine den Isothiamiden entsprechende Constitution besitzen müssten:



Für die Sulfhydatoinsäure ergab sich dann die Constitution:



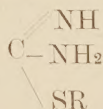
und die Einwirkung der verdünnten Säuren wurde durch folgende Gleichung¹⁾ leicht erklärlich:



Phenylsenfölglycolid.

Mehr noch, wie die Sulfhydatoine, gleichen die durch Addition von Alkylhaloiden zu den Sulfoharnstoffen entstehenden Verbindungen in ihren Reactionen den Isothiamiden.

Wie bereits oben erwähnt, entstehen bei dieser Addition die Salze von Verbindungen, denen die allgemeine Formel:



zukommt.

Bernthsen²⁾ hat in seiner Abhandlung über die „Nomenclatur der näheren Derivate der Kohlensäure“ für diese Ver-

¹⁾ Liebermann hat für diese Verbindung später eine andere Constitution aufgestellt. Siehe Berichte 13, 276 und experiment. Theil dieser Arbeit.

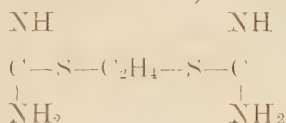
²⁾ Verhandl. des naturh. med. Vereins Heidelberg, N. F., 3. Bd. Heft 1. Annalen 211, 85.

bindungen den Namen Imidocarbaminthiosäureester vorgeschlagen, der in neuerer Zeit allgemein anerkannt worden ist.

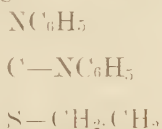
Die Imidocarbaminthiosäure, welche auch wohl Isothioharnstoff genannt wird, ist als das Amid der nur in ihren Phenylderivaten bekannten Imidocarbonthiosäure zu betrachten, die wiederum isomer mit der Thiocarbaminsäure ist.

Für die Addition der Alkylenhaloide (Aethylenbromid) zu Sulfoharnstoffen sind zweierlei Fälle möglich:

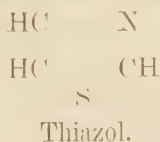
Entweder werden durch das Alkylen zwei Moleküle Sulfoharnstoff verankert, wie das bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfoharnstoff¹⁾ der Fall ist:



oder es wirken gleiche Moleküle Alkylenhaloid und Sulfoharnstoff auf einander ein, indem einerseits zwischen dem Alkylen und dem Schwefel, andererseits aber unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zwischen dem Alkylen und der Amidgruppe Bindung erfolgt. So entstehen Verbindungen, für welche der Phenylimidophenylcarbaminthiosäureaethylenaether W. Will's²⁾ als Typus gelten kann:



Diese Aether enthalten den Thiazolkern, eine Bezeichnung, die Hantzsch und Weber³⁾ vor kurzer Zeit für solche Stickstoff und Schwefel in ringförmiger Bindung mit dem Kohlenstoff enthaltende Verbindungen vorgeschlagen haben, welche sich zum Pyridin verhalten, wie Thiophen zum Benzol:



¹⁾ Andreasch W. Monatsh. 4. 131.

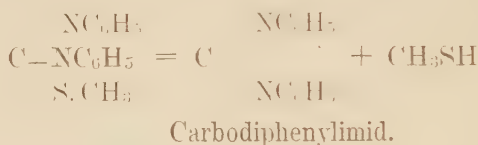
²⁾ Berichte 14, 1485.

³⁾ Berichte 20, 3118.

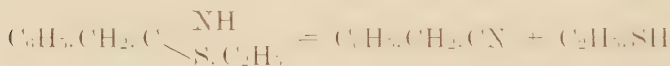
W. Will¹⁾ hat die benannten Imidocarbaminthiosäureaether in der Phenylreihe und in Gemeinschaft mit Bielschowski in der Tolyreihe studirt und ihren Zusammenhang mit den Imidothioaethern Bernthsen's (Isothiamiden Wallach's) bestätigt.

Es mögen die Arbeiten Wills im Zusammenhang mit denen anderer Chemiker hier folgen.

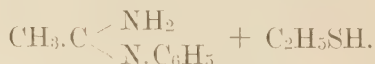
Werden die Aether der Imidocarbaminthiosäure der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht unter Abspaltung von Mercaptan ein Carbodiimid:²⁾



Eine analoge Spaltung zeigen nach Bernthsen³⁾ die Imidothioaether:



Aehnlich, wie auf die Isothiamide, wirkt Ammoniak auf die Imidocarbaminthiosäureaether, indem der Ammoniakrest in die Verbindung eintritt und Mercaptan abgespalten wird. So entstehen im ersteren Falle nach Wallach⁴⁾ die Amidine, im letzteren Falle nach Rathke⁵⁾ die diesen analogen Guanidine:



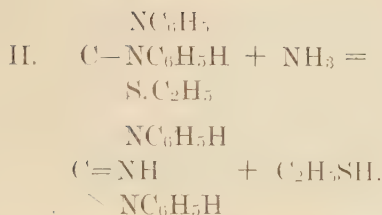
¹⁾ Berichte 14, 1485; 15, 338 und 1309.

²⁾ B. Rathke hat diese Art der Spaltung beim Aethylaether der Phenylimidophenylcarbaminthiosäure nicht constatiren können; jedoch ist W. Will diese Spaltung später gelungen.

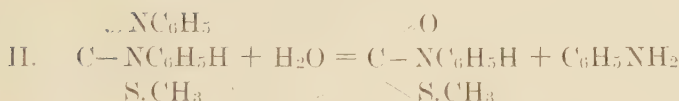
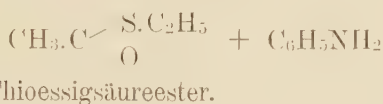
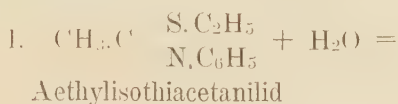
³⁾ Annalen 197, 345.

⁴⁾ l. c.

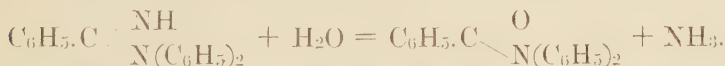
⁵⁾ l. c.



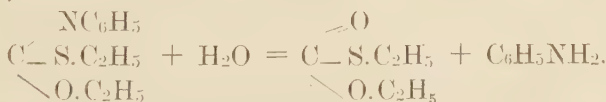
Auch gegen Mineralsäuren bei höherer Temperatur verhalten sich die Isothiamide genau so, wie die Imidocarbaminthiosäureaether. In beiden Fällen wird Anilin abgespalten, und an dessen Stelle tritt ein Sauerstoffatom:



Analog diesem Prozesse verläuft die von Bernthsen¹⁾ ausgeführte Spaltung des Benzenylisodiphenylamidins beim Erhitzen mit Salzsäure:



oder, wie Liebermann²⁾ gezeigt hat, wie die Zersetzung des Phenylsulfurethanaethyläthers in Anilin und Thiokohlensäureaether:

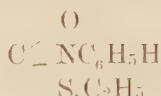


Dass sich auch die Sulfhydantoïne genau so verhalten, ist bereits oben erwähnt worden.

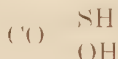
¹⁾ Annalen 192, 14.

²⁾ Annalen 207, 154.

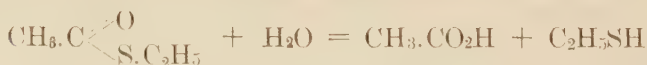
Dieses Verhalten der Verbindungen gegenüber Mineralsäuren ist massgebend für die Constitution derselben. Das Alkyl muss an den Schwefel gelagert sein, weil sonst bei dieser Reaction alkylirte Aniline abgespalten werden müssten. Für die aus den Imidocarbaminthiosäureaethern entstehenden Verbindungen vom Typus:



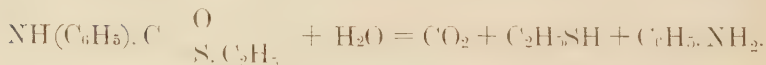
hat Bernthsen den Namen Carbaminthiosäureaether gewählt. Man kann die Carbaminthiosäure als das Amid der mit der Sulfo- kohlensäure isomeren Thiokohlensäure:



betrachten. Characteristisch ist, dass die Carbaminthiosäure- aether, ähnlich wie die durch Einwirkung von Mineralsäuren auf die Isothiamide entstehenden Thiofettsäureester in Fett- säuren und Mercaptan gespalten werden, bei gleicher Einwir- kung¹⁾ in Kohlensäure, Mercaptan und Anilin zerfallen:



und:



Ganz ähnlich, wie gegen Mineralsäuren, verhalten sich die Imidocarbaminthiosäureaether gegen Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur. Die zweiwerthige Gruppe (=N.(C₆H₅)) wird als Phenylsenföl abgespalten, und an ihre Stelle tritt ein zweifach an den Kohlenstoff gebundenes Schwefelatom:



¹⁾ W. Will. Berichte 15. 340.

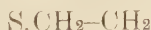
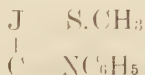
Diese Reaction ist fast gleichzeitig von W. Will¹⁾ und von Bernthsen und Fries²⁾ entdeckt worden, nachdem Bernthsen³⁾ nachgewiesen hatte, dass ähnlich auch die Amidine unter Bildung von Thiamiden reagiren. Für die so entstehenden Verbindungen hat man jetzt allgemein die von Bernthsen vorgeschlagenen Namen: Dithiocarbaminsäureester oder Dithiourethane angenommen.

Die Dithiocarbaminsäure kann als das Amid der zweifach geschwefelten Kohlensäure, der Thiosulfkohlensäure:



aufgefasst werden.

Bei den Isothiamiden hat man eine entsprechende Reaction noch nicht gefunden. Auch die Sulfhydanthione reagiren, wie sich im Verlaufe nachstehender Untersuchungen gezeigt hat, nicht mit Schwefelkohlenstoff. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der Aethylenäther der Dithiocarbaminsäuren. W. Will hat gefunden, dass dieser Aether, so wie die Sulfoharnstoffe, Halogenalkyle zu addiren vermag. Die Addition konnte hier jedoch nicht in der Weise geschehen, dass unter Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen Alkylrest das halogenwasserstoffsäure Salz einer neuen Base entstand. Es waren für diese Addition vielmehr zwei Fälle möglich: Entweder die doppelte Bindung des Schwefels wurde gelöst, indem die Verbindung:



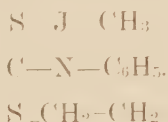
entstand, oder der Stickstoff musste durch die Einwirkung des Halogenalkyls fünfwerthig geworden sein, wie dies bei den

¹⁾ Berichte 15, 342.

²⁾ Berichte 15, 566.

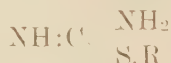
³⁾ Annalen 192, 1.

Ammoniumverbindungen der Fall ist, indem ein Ammoniumjodid entstand von der Constitution:



Es hat sich jedoch gezeigt, dass die erstere Auffassung die richtige ist; denn bei allen Zersetzungen dieser Verbindung trat Mercaptan auf, indem sich die Methylgruppe, mit dem Schwefel verbunden, abgespalte.

Nachdem die Analogie zwischen den Imidocarbaminthiosäureäthern und den Isothiamiden festgestellt und durch die Bildung des zuletzt erwähnten Additionsproductes unzweifelhaft erwiesen ist, dass die doppelte Bindung des Schwefels durch die Einwirkung von Alkylhaloïden leicht zu einer einfachen umgewandelt wird, liegt kein Grund mehr vor, aus der Bildung von Verbindungen von der Constitution:



aus den Sulfoharnstoffen auf die unsymmetrische Formel der letzteren schliessen zu wollen.

Die Resultate, welche das Studium der aus Sulfoharnstoffen und Alkylhaloïden entstehenden Verbindungen ergeben hat, lassen sich kurz in folgender Weise zusammenstellen:

1. Den Sulfoharnstoffen kommt die den gewöhnlichen Harnstoffen entsprechende symmetrische Constitution zu. Sie sind demnach als die Thiamide der Sulfokohlensäure aufzufassen.

Die Salzbildung des Sulfoharnstoffs¹⁾, welche zu Gunsten der unsymmetrischen Formel angeführt wurde, ist in der Weise zu erklären, dass entweder analog, wie bei den Thiamiden (z. B. Natriumthiacetanilid) der Wasserstoff der Amidgruppe durch Metall ersetzt wird oder dass das Metall an den Schwefel tritt und die doppelte Bindung des letzteren mit dem Kohlenstoff zur einfachen gelöst wird, wie dies bei der Addition der Alkylhaloïde geschieht.

¹⁾ Claus, *Annalen* 179, 132.

Reynolds, *Berichte* 2, 44.

2. Der wesentliche Unterschied zwischen den Sulfoharnstoffen und den gewöhnlichen Harnstoffen liegt in der Additionsfähigkeit des doppelt an den Kohlenstoff gebundenen Schwefelatoms der ersteren. Ebenso verhalten sich die Thiamide gegenüber den Amidn.

3. Die Additionsfähigkeit der Alkylhaloide kommt den Derivaten aller geschwefelten Kohlensäuren zu, in denen der Schwefel in doppelter Bindung am Kohlenstoff haftet. Es sind dies ausser den Sulfoharnstoffen die Thio- und Dithiocarbaminsäuren: Die aus diesen Verbindungen entstehenden Additionsproducte enthalten den Schwefel mit dem Alkyl verbunden.

Für die Constitution dieser Additionsproducte der Sulfoharnstoffe, der Imidocarbaminthiosäuren, beweisend ist deren Analogie mit den Isothiamiden Wallachs, für welche A. Bernthsen die Bezeichnung „Imidothioaether“ eingeführt hat und in denen die „Imidothiosäure“



als die Muttersubstanz zu betrachten ist.

Im Anschlusse an die Arbeiten W. Wills in der Phenylreihe, O. Bielschowskis in der Tolyreihe und C. Reimarus¹⁾ in der Benzylreihe habe ich auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. W. Will das Studium der aus Sulfoharnstoffen und Alkylhaloïden entstehenden Verbindungen auch auf die beiden symmetrischen Dinaphtylsulfoharnstoffe ausgedehnt. Auch hier hat sich die völlige Analogie mit den erwähnten Sulfoharnstoffen gezeigt.

1) Berichte 19, 1348 und Inaug. Dissert. Berlin 1887.

Experimenteller Theil.

Der α -Dinaphtylsulfoharnstoff ist von Delbos¹⁾ und später von Schiff²⁾ dargestellt worden. Da die Angaben in der Litteratur über die Darstellung desselben wenig vollständig sind, so theile ich die von mir angewandte Methode, die sich wesentlich an die von Hofmann³⁾ zur Gewinnung des Diphenylsulfoharnstoffs und an die von Strakosch⁴⁾ zur Gewinnung des Dibenzylsulfoharnstoffs vorgeschlagenen anschliesst, näher mit.

100 Gramm α -Naphtylamin wurden in 500 Gramm absoluten Alkohols gelöst und die Lösung mit 50 Gramm Schwefelkohlenstoff (Ueberschuss) unter Rückflusskühlung bei etwa 75° im Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle aus der heissen Lösung aus. Nach 14 Stunden war die Schwefelwasserstoffentwicklung zu Ende und der Inhalt des Kolbens zu einer Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde mit einer grösseren Menge Alkohols (96⁰%) erwärmt, noch heiss auf dem Filter abgesogen und diese Operation solange wiederholt, bis der zugesetzte Alkohol farblos abfloss. Die Krystalle wurden an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der der Theorie nach berechneten Menge.

Die Reaction verläuft schneller (etwa in acht Stunden), wenn man zur Bindung des Schwefelwasserstoffs die berechnete Menge Aetzkali zusetzt; jedoch erhält man dann mehr gelblich

¹⁾ Ann. de Ch. et de Phys. 3me sér T 21. p. 68. Ann. 64. 371 Ref.

²⁾ J. pr. Ch. 70, 277; 71, 109.

³⁾ Ann. 70, 144.

⁴⁾ Berichte 5, 696.

gefärbte Krystalle, und es bedarf zum Auswaschen des Reactionsproductes erheblich grösserer Mengen Alkohols.

Der α -Dinaphtylsulfoharnstoff bildet glänzend weisse, schwach riechende, nadelförmige Krystalle, die bei $203^{\circ 1)}$ schmelzen und in kaltem und heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlöslich sind. Leicht lässt er sich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiren, woraus er sich beim Erkalten in besonders schönen Krystallen ausscheidet. Dieselben müssen durch Abspülen mit Alkohol vom anhängenden Nitrobenzol befreit werden.

Analyse:

- I. 0,2220 gr. Substanz gaben 0,6249 Kohlensäure und 0,0992 Wasser.
- II. 0,2044 gr. Substanz gaben 16 ccm. Stickstoff bei 27° und 762,8 mm. Bar.
- III. 0,2647 gr. Substanz gaben 0,1930 BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S:			Gefunden:
C ₂₁	252	76,83	76,76 %
H ₁₆	16	4,88	4,95 „
N ₂	28	8,54	8,67 „
S	32	9,75	10,02 „
	328	100,00	

Der β -Dinaphtylsulfoharnstoff, der zuerst von Cosiner²⁾ dargestellt worden ist, wurde aus β -Naphthylamin in derselben Weise, wie oben, gewonnen. Er bildete glänzende, geruchlose Blättchen, die etwas löslich in heissem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether waren und bei $198^{\circ 3)}$ schmolzen. Grosse perlmutterglänzende Blätter erhält man, wenn man ihn aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

¹⁾ Nach Berger, Berichte 12, 1860, liegt der Schmelzpunkt zwischen 197 und 198° .

²⁾ Berichte 14, 60.

³⁾ Nach Cosiner liegt der Schmelzpunkt des β -Dinaphtylsulfoharnstoffs bei 193° .

Analysen:

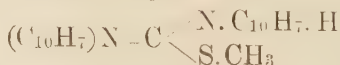
- I. 0,2661 gr. Substanz gaben 0,7461 Kohlensäure und 0,1192 Wasser.
 II. 0,2641 gr. Substanz gaben 20,5 cem. Stickstoff bei 24° und 761,6 mm. Bar.
 III. 0,2978 gr. Substanz gaben 0,2202 BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S:			Gefunden:
C ₂₁	252	76,83	76,47 %
H ₁₆	16	4,88	4,96 „
N ₂	28	8,54	8,72 „
S	32	9,75	10,14 „
	328	100,00	

Einwirkung von Jodmethyl auf α -Dinaphtylsulfoharnstoff.

Jodmethyl und α -Dinaphtylsulfoharnstoff wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein. Bei Temperaturen unter 100° (60—90°) ist die Einwirkung eine sehr unvollkommene; bei Temperaturen über 110° tritt unter starker Mercaptanentwicklung vollständige Verharzung der Substanz ein. Am besten gelang die Reaction, wenn man gleiche Moleküle Jodmethyl und α -Dinaphtylsulfoharnstoff im geschlossenen Rohr bei 100° 7 bis 8 Stunden erhitzte. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Röhre zu einer bräunlichen, krümligen Masse verändert und roch deutlich nach Mercaptan. Die Masse wurde mit einer grossen Menge Wasser solange ausgekocht, bis sich nichts mehr löste. Die Lösung geht sehr schwer vor sich und kann durch Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt werden. Sie wird, noch heiss, in kalte, stark verdünnte Natronlauge filtrirt, worauf sich die Base in Form weisser Flocken, die sich beim Umrühren zusammenballen, abscheidet. Dieselbe wird aus heissem Alkohol (96 pCt.) umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug kaum 50 pCt. des angewandten Dinaphtylsulfoharnstoffes.

Die Analyse bestätigte, dass der α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethylether:



entstanden war.

Derselbe bildet farblose, flache prismatische Krystalle, die bei 136° schmelzen, in kaltem Alkohol und Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol und Aether langsam, aber reichlich löslich sind. Die Base ist sehr beständig.

Analyse:

- I. 0,2977 gr. Substanz gaben 0,8389 Kohlensäure und 0,1481 Wasser.
- II. 1. 0,2886 gr. Substanz gaben 23,0 ccm. Stickstoff bei 24,5 und 755 mm. Barom.
2. 0,2749 gr. Substanz gaben 20,5 ccm. Stickstoff bei 23 $^{\circ}$ und 758 mm. Barom.
- III. 0,3296 gr. Substanz gaben 0,2337 BaSO $_4$.

Berechnet für C $_{22}$ H $_{18}$ N $_2$ S:

Gefunden:

			1.	2.
C $_{22}$	264	77,19	76,82	— %
H $_{18}$	18	5,26	5,54	— „
N $_2$	28	8,19	8,84	8,38 „
S	32	9,36	9,74	— „
	342	100,00		

Salze:

Das jodwasserstoffsäure Salz, welches direct bei der Addition des Jodmethyls und Dinaphtylsulfoharnstoffs entsteht und sich aus der heissen wässrigen Lösung des Reactionsproductes in kleinen, farblosen Krystallen abscheidet, die am Lichte schnell gelb und dann unlöslich werden, schmilzt bei 174° . Das Gelbwerden des Salzes rührt, wie dies schon Rathke¹⁾ bei dem Jodhydrat der entsprechenden Phenylverbindung nachgewiesen hat, von der Bildung eines unlöslichen Polijodides her, welches auch entsteht, wenn man die wässrige Lösung des Jodhydrates mit Jodjodkalium versetzt. Dieses Polijodid ist selbst bei Zusatz von Salzsäure in heissem Wasser unlöslich.

¹⁾ Berichte 14, 1774.

Jodbestimmung des bei 100° getrockneten Jodhydrates:

0,3401 gr. Substanz gaben 0,1711 Ag J.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2S.HJ$: Gefunden:

J = 27,02 27,20 %.

Das Platinsalz: $(C_{22}H_{18}N_2S_2H_2PtCl_6)$ erhielt ich durch Lösen der Base in heisser verdünnter Salzsäure und Füllen mit Platinchloridlösung als ein gelbes Krystallpulver. Es ist in vielem heissen Wasser und heissem Alkohol löslich. Bei 202° schmilzt es unter Zersetzung.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

0,2859 gr. Substanz gaben 0,0515 Platin.

Berechnet: Gefunden:

Pt = 18,00 18,00 %.

Da Claus und Hermes¹⁾ bei der Einwirkung von 1 Molekül Jodalkyl auf 2 Moleküle Sulfoharnstoff ein anderes Additionsproduct, wie bei der Einwirkung gleicher Moleküle erhalten hatten, nämlich eine Verbindung von der Zusammensetzung: $(CH_4N_2S)_2RJ$, so versuchte ich, die entsprechende Substanz aus dem α -Dinaphtylsulfoharnstoff zu gewinnen.

Der Versuch ergab jedoch, dass ein Theil des α -Dinaphtylsulfoharnstoffs unverändert blieb, während dieselbe Base, wie oben, erhalten wurde. Ein analoges Verhalten hat (C. Reimarus²⁾ bei der entsprechenden Benzylverbindung beobachtet.

Einwirkung von Jodmethyl auf β -Dinaphtylsulfoharnstoff.

Das β -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiomethyl lässt sich nicht durch Einschliessen im Rohr, wie die α -Methylbase, erhalten; da bei 100° und selbst bei 80° vollständige Verharzung der Substanz eintritt. Es wurde deshalb die schon von Claus³⁾ und später von Rathke⁴⁾ angewandte Methode versucht, welche die Einwirkung des Jodmethyls bei Gegenwart von Alkohol

¹⁾ Berichte 8, 41.

²⁾ Berlin 1887. Inaug. Diss.

³⁾ Berichte 8, 41

⁴⁾ Berichte 14, 1774.

vor sich gehen liessen. Diese Methode führte zum Ziele, ergab jedoch, wie bei allen später folgenden Additionsproducten des β -Dinaphtylsulfoharnstoffs, sehr unbefriedigende Ausbeuten.

Gleiche Moleküle Jodmethyl und β -Dinaphtylsulfoharnstoff und die fünffache Menge Alkohols (96 0/0) wurden 5 Stunden lang unter Druck bei 80° im Wasserbade erhitzt, das flüssige Reactionsproduct mit mässig heissem Wasser geschüttelt und in kalte verdünnte Natriumcarbonatlösung filtrirt. Die Base schied sich dabei in kleinen büschelförmig zusammenhängenden, seidenglänzenden Nadeln aus. Dieselbe schmilzt bei 110° und ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Aus Alkohol lässt sie sich nicht umkrystallisiren, da sie hierbei unter Mercaptanentwicklung in einen öligen, röthlichen, nicht näher untersuchten Körper übergeht.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf den β -Dinaphtylsulfoharnstoff erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man beide Substanzen mit Alkohol in einer verschlossenen Flasche mehrere Wochen stehen lässt. Man erhält so etwas bessere Ausbeuten an β -Methylbase. Auch ist es zur Erzielung einer schöneren Krystallform zu empfehlen, die Base aus der alkoholischen Lösung des Jodhydrates mit der genügenden Menge Ammoniakflüssigkeit zu fällen.

Schwefelbestimmung der β -Methylbase:

0,3268 gr. Substanz gaben 0,2297 BaSO₄.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,36	9,67 0/0.

Das Platinsalz, welches man aus der Lösung der Base in mässig erwärmter, verdünnter Salzsäure mit Platinchloridlösung in glänzenden, sternförmig gruppirten, eckigen Kryställchen erhält, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 150°.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

0,3097 gr. Substanz gaben 0,0556 Platin.

Berechnet für (C ₂₂ H ₁₈ N ₂ S) ₂ H ₂ PtCl ₆ :	Gefunden:
Pt = 18,00	17,95 0/0.

Verhalten der α -Methylbase bei höherer Temperatur.

Vier Gramm der α -Methylbase wurden vorsichtig im Siedekölbchen erhitzt, das entweichende Mercaptan wurde durch eine mit etwas Alkohol und frisch gefälltem Quecksilberoxyd versehene, durch Eis gekühlte U Röhre geleitet. Sobald die Gasentwicklung zu Ende war und ölige Tröpfchen überzudestilliren begannen, wurde die Reaction unterbrochen. Der Inhalt der U Röhre wurde, verschlossen, einige Tage digerirt, dann gelinde erwärmt und filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich das Quecksilbermethylmercaptid beim Erkalten in farblosen, kleinen, sternförmig gruppirtten Nadeln aus, die sich bei 118° , ohne zu schmelzen, zersetzten. Das Methylmercaptid ist erst vor kurzem von Obermeyer¹⁾ näher untersucht und beschrieben worden.

Der Rückstand des Kölbchens liess sich aus Benzol, welches Weith²⁾ zum Umkrystallisiren des Carbodiphenylimids vorgeschlagen hat, nicht krystallisirt erhalten. Wurde derselbe mit verdünnter Salzsäure gekocht, so ging er fast vollständig in den α -Dinaphtylharnstoff über, welcher, aus vielem heissen Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhalten wurde, die bei 267° unter Zersetzung schmolzen. Aus dieser Reaction ging hervor, dass die Methylbase der in der Einleitung erwähnten Gleichung gemäss unter Abspaltung von Mercaptan in das α -Carbodinaphtylimid übergegangen war:



In reinem Zustande ist das Carbodinaphtylimid schon von Huhn³⁾ in Prismen, die bei $93-94^{\circ}$ schmelzen, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine siedende Mischung von α -Dinaphtylsulfoharnstoff und Benzol erhalten worden.

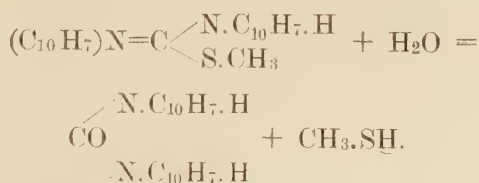
¹⁾ Berichte 20, 2920.

²⁾ Berichte 7, 12.

³⁾ Berichte 19, 2405.

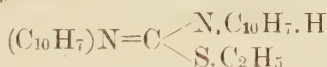
Verhalten der α -Methylbase gegen Alkali.

Wird die α -Methylbase mit alkoholischem Kali einige Zeit gekocht, so tritt starker Mercaptangeruch auf. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser entsteht ein reichlicher Niederschlag, der aus vielem heissen Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, kleine nadelförmige Krystalle liefert. Dieselben erwiesen sich durch ihren hohen Schmelzpunkt (268° unter Zersetzung) und durch ihre Schwerlöslichkeit als der im Sinne folgender Gleichung entstandene α -Dinaphtylharnstoff:



Einwirkung von Jodaethyl auf α -Dinaphtylsulfoharnstoff.

Die α -Aethylbase:



entsteht in derselben Weise, wie die α -Methylbase; jedoch ist die Ausbeute eine weit geringere. Sie bildet farblose prismatische Krystalle, die bei 98° schmelzen und in heissem Alkohol schwer löslich sind.

Analysis:

- I. 0,3029 gr. Substanz gaben 0,8573 Kohlensäure und 0,1629 Wasser.
- II. 0,2685 gr. Substanz gaben 19,5 ccm. Stickstoff bei 22° und 761 mm. Bar.
- III. 0,3117 gr. Substanz gaben 0,2133 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2S$:			Gefunden:
C_{23}	276	77,53	77,19 %
H_{20}	20	5,62	5,98 „
N_2	28	7,87	8,24 „
S	32	8,98	9,40 „
	356	100,00	

Salze:

Das Jodhydrat bildet kleine, farblose, büschelförmig zusammenhängende Nadeln, die bei 157° schmelzen und, wie das Jodhydrat der α -Methylbase, am Lichte gelb werden. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Das Platinsalz: $(C_{12}H_{20}N_2S)_2H_2PtCl_6$ bildet kleine gelbe Nadeln, die bei 100° getrocknet, folgende Zahlen lieferten:

0,2994 gr. Substanz gaben 0,0524 Platin.

Berechnet:

Gefunden:

Pt = 17,53

17,50 %.

Die α -Aethylbase verhält sich gegen Alkalien und bei höherer Temperatur genau so, wie die α -Methylbase.

Das β -Naphthylimidonaphthylcarbaminthioaethyl wird wie die β -Methylbase erhalten. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die bei 106° schmelzen und noch leichter zersetzlich sind, wie die β -Methylbase. In warmem Wasser ist es, wie die letztere, nicht ganz unlöslich.

Auch bei dieser Base musste ich mich wegen der geringen Ausbeute zur Identificirung mit einer Schwefelbestimmung und einer Bestimmung des Platinsalzes begnügen.

Schwefelbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Base:

0,2839 gr. Substanz gaben 0,1912 BaSO₄.

Berechnet:

Gefunden:

S = 8,98

9,26 %.

Das Platinsalz bildet kleine, gelbe, spitze Krystalle, die sich über 155°, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

0,3193 gr. Substanz gaben 0,0556 Platin.

Berechnet:

Gefunden:

Pt = 17,53

17,41 %.

Einwirkung von Propyljodid auf α -Dinaphthylsulfoharnstoff.

Wegen des hohen Siedepunktes des Propyljodides ist die Einwirkung durch Erhitzen am Rückflusskühler vorzuziehen. Man erhält das Jodhydrat der α -Propylbase, welches in feinen, glänzenden, farblosen, bei 97° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Jodhydrates, selbst bei Zusatz von verdünnter Salzsäure, ist die Ausbeute an α -Propylbase eine sehr geringe.

Das α -Naphtylimidonaphthylcarbaminthiopropyl krystallisiert in grossen perlmutterglänzenden Blättern, die bei 95° schmelzen.

Schwefelbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Base:

0,3044 gr. Substanz gaben 0,1970 BaSO₄.

Berechnet für C₂₄H₂₂N₂S: Gefunden:

S = 8,65 8,89⁰/₁₀.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Platinsalzes:

0,2694 gr. Substanz gaben 0,0456 Platin.

Berechnet für (C₂₄H₂₂N₂S)₂H₂PtCl₆: Gefunden:

Pt = 17,13 16,93⁰/₁₀.

Das β -Naphtylimidonaphthylcarbaminthiopropyl ist aus der wässrigen Lösung des Jodhydrates durch Natriumcarbonat oder Ammoniak nicht direct krystallinisch zu erhalten. Beim vorsichtigen Lösen des Niederschlages in gelinde erwärmtem Alkohol erhält man die β -Propylbase in sehr kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 65—66° schmelzen und äusserst leicht zersetzlich sind. Die sehr geringe Ausbeute liess nur eine Bestimmung des Platinsalzes zu.

Dasselbe wurde aus der stark verdünnten salzsauren Lösung der Base als gelbes Krystallmehl erhalten und zersetzte sich, ohne zu schmelzen, über 120°.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

0,2469 gr. Substanz gaben 0,0414 Platin.

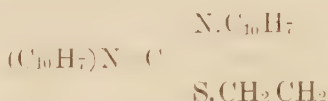
Berechnet: Gefunden:

Pt = 17,13 16,77⁰/₁₀.

Einwirkung von Aethylenbromid auf α -Dinaphtylsulfoharnstoff.

Molekulare Mengen beider Substanzen wurden unter Rückflussskühlung sechs Stunden lang bei 100° erhitzt. Es fand hierbei eine starke Entwicklung von Bromwasserstoffsäure statt. Bei Beendigung des Prozesses war die Masse zusammengeschmolzen und roch deutlich nach Mercaptan. Das Reactionsproduct wurde, wie bei der α -Methylbase angegeben,

weiter behandelt. Die Ausbeute betrug etwa 60% des angewandten Dinaphtylsulfobarnstoffs. Das α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthioaethylen.



krystallisirt in sternförmig gruppirten, farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 139° schmelzen und in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich sind. Die Base ist, wie die von W. Will dargestellte entsprechende Phenylverbindung, sehr beständig.

Analysis:

- I. 0,2724 gr. Substanz gaben 0,7729 Kohlensäure und 0,1458 Wasser.
- II. 0,3249 gr. Substanz gaben 23,5 ccm. Stickstoff bei 23° und 759 mm. Bar.
- III. 0,3019 gr. Substanz gaben 0,2058 BaSO₄.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₀ N ₂ S:			Gefunden:
C ₂₃	276	77,53	77,39 %
H ₂₀	20	5,62	5,95 „
N ₂	28	7,87	8,14 „
S	32	8,98	9,37 „
	356	100,00	

Das Platinsalz (C₂₃H₂₀N₂S)₂H₂PtCl₆ erhielt ich als ein gelbes krystallinisches Pulver, das sich oberhalb 200° zersetzt und in vielem heissem Wasser und heissem Alkohol löslich ist.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

- I. 0,3702 gr. Substanz gaben 0,0642 Platin.
- II. 0,3085 „ „ „ 0,0541 „

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
Pt = 17,61	17,34	17,54 %.

Das β -Naphtylimidonaphtylcarbaminthioaethylen liess sich in derselben Weise, wie die α -Aethylenbase gewinnen. Obwohl die Base ziemlich beständig ist, war die Ausbeute eine mässige.

Die β -Aethylenbase krystallisirt aus heissem Alkohol in silberglänzenden Blättern, die bei 172° schmelzen und am Lichte röthlich werden.

Die Base wurde durch eine Stickstoffbestimmung und eine Bestimmung des Platinsalzes identificirt.

Stickstoffbestimmung:

0.3128 gr. Substanz gaben 22,5 ccm. Stickstoff bei $22,5^{\circ}$ und 754 mm. Bar.

Berechnet:

N = 7,87

Gefunden:

8,06 %.

Das Platinsalz zersetzt sich bei 146° , ohne zu schmelzen.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

0,2982 gr. Substanz gaben 0,0522 Platin.

Berechnet:

Pt = 17,61 %

Gefunden:

17,55 %.

Einwirkung von Ammoniak und von Naphtylamin auf die freien Basen.

C. Reimarus hat den Versuch Rathkes, aus den Basen durch Einwirkung von Ammoniak das disubstituirte Guanidin zu erhalten, ohne Erfolg in der Benzylreihe wiederholt; ebensowenig gelang es ihm, dass noch nicht bekannte Tribenzylguanidin zu gewinnen. Beide Versuche gelangen mir in der Naphtylreihe sehr leicht; jedoch war es nothwendig, jegliche Feuchtigkeit bei der Einwirkung fernzuhalten.

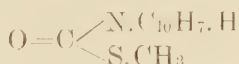
2 Gramm α -Methylbase wurden mit einer gesättigten Lösung von trockenem Ammoniakgas in absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150 — 160° fünf Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs wurde starker Mercaptangeruch wahrgenommen, und der Inhalt war zu einer weissen Krystallmasse erstarrt.

Die Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt; es waren kleine flache Nadeln, die bei 200° schmolzen.

Berechnet für $C_{31}H_{23}N_3$:			Gefunden:
C ₃₁	372	85,13	84,74 %
H ₂₃	23	5,26	5,69 ..
N ₃	42	9,61	9,66 ..
	437	100,00	

Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf die Basen bei höherer Temperatur.

Der Versuch wurde mit der α -Methyl- und α -Aethylenbase durchgeführt. Sechs Gramm Methylbase wurden mit 30 Gramm 20 procentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160° fünf Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs wurde Mercaptan, welches auf eine Nebenreaction schliessen liess, durch den Geruch wahrgenommen; der Inhalt war zum Theil krystallinisch erstarrt. Die von der erstarrten Masse abgegossene Flüssigkeit gab auf Zusatz von verdünnter Natronlauge einen Niederschlag von α -Naphtylamin (aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, flache Nadeln, die bei 50° schmolzen). Der feste Rückstand des Rohrs wurde mit heisser verdünnter Salzsäure zur Entfernung unveränderter Base ausgezogen und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene α -Naphthylcarbaminthiosäuremethylaether:



krystallisirt in büschelförmig zusammenhängenden, farblosen Nadeln, die bei 122° schmelzen. Er ist in verdünntem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich.

Analysis:

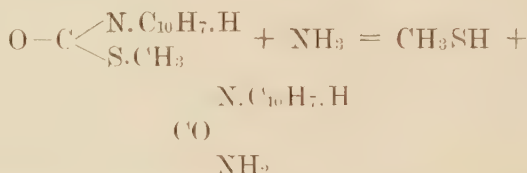
- I. 0,2193 gr. Substanz gaben 0,5313 Kohlensäure und 0,1064 Wasser.
- II. 0,3163 gr. Substanz gaben 18,5 cem. Stickstoff bei 19° und 764 mm. Bar.
- III. 0,2947 gr. Substanz gaben 0,3231 BaSO₄.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NOS$:

Gefunden:

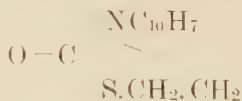
C_{12}	144	66,36	66,07 ^{0,0}
H_{11}	11	5,07	5,38 „
N	14	6,45	6,76 „
O	16	7,37	— „
S	32	14,75	15,07 „
	217	100,00	

Wird der Aether mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten lange nadelförmige Krystalle von α -Mononaphtylharnstoff aus (zersetzen sich bei 250° und schmelzen dann über 270°):



Der Aether, auch die entsprechende Phenyl- und Toly-Verbindung werden durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht verändert. Auch auf Harnstoff wirkt nach Untersuchungen von Janny¹⁾ Hydroxylamin nicht ein.

Der α -Naphtylcarbaminthiosäureaethylenaether



wurde in derselben Weise, wie der Methylaether, jedoch mittelst verdünnter Salzsäure und bei 200° erhalten. Da das Reactionsproduct sehr dunkel gefärbt war, so wurde Entfärben mittelst Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren nöthig und die Ausbeute dadurch eine sehr geringe.

Der Aethylenaether krystallisirt in kleinen, fast farblosen, büschelförmig zusammenhängenden Nadeln, die bei 102°

¹⁾ Berichte 15, 2783.

schmelzen. Wegen der geringen Ausbeute konnte nur eine Kohlenwasserstoffbestimmung gemacht werden:

0.2916 gr. Substanz gaben 0.7239 Kohlensäure u. 0.1346 Wasser.

Berechnet für $C_{13}H_{11}NOS$:				Gefunden:
C_{13}	156	68,12	$\frac{0}{100}$	67,71 $\frac{0}{100}$
C_{11}	11	4,80	„	5,13 „

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Basen bei höherer Temperatur.

Auch dieser Versuch wurde mit der α -Methylbase und α -Aethylenbase angestellt.

Molekulare Mengen α -Methylbase und Schwefelkohlenstoff wurden im geschlossenen, vorher getrockneten Rohr vier Stunden lang auf 160—180° erhitzt. Der Röhreninhalt war beim Erkalten erstarrt und hatte einen senförlartigen Geruch. Er wurde in heissem Alkohol gelöst. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die zum Theil aus unveränderter Base bestanden.

Dieselben wurden mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden kleine nadelförmige Krystalle erhalten, die bei 185° unter Zersetzung schmolzen. Aus der ersten Mutterlauge, in welcher neben α -Naphtylsenfö noch unveränderte Base enthalten war, konnten nach der von W. Will und Bielschowski vorgeschlagenen Methode mittelst kalter verdünnter Natronlauge nichts mehr ausgezogen werden. Auf Zusatz von etwas Wasser fiel das α -Naphtylsenfö aus; es liess sich durch Auswaschen mit heisser verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol in cm-langen, gelben, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 53° schmolzen¹⁾. Der bei der Reaction nur in geringer Menge entstandene α -Naphtyldithiocarbaminsäuremethylether



1) Mainzer, Berichte 15, 1414, gibt den Schmelzpunkt des α -Naphtylsenfö bei 58° an.

ist in verdünnten heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in Aether; in Wasser und verdünnten Säuren ist er unlöslich, in kalter Natronlauge spurenweise löslich; von heisser Natronlauge wird er vollständig gelöst, aus dieser Lösung jedoch durch Säuren nicht wieder gefällt. Thalliumoxydulösung, welche Conrad und Salomon¹⁾ bei dem Aethylaether der Dithiocarbaminsäure und später W. Will bei dem entsprechenden Aether der Phenylthiocarbaminsäure anwandten, fällt die Lösung des Aethers weiss. Der Niederschlag wird beim Kochen nicht verändert.

Analyse:

I. 0,2773 gr. Substanz gaben 15,5 cem. Stickstoff bei 21° und 756 mm. Bar.

II. 0,2919 gr. Substanz gaben 0,5887 BaSO₄.

Berechnet für C₁₂H₁₁NS₂:

N = 6,01

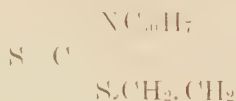
S = 27,47

Gefunden:

6,33 %

27,70 „

Der α -Naphthylthiocarbaminsäureaethylenaether:



wurde, wie der Methylaether, bei 160° erhalten.

Da der Aethylenaether in Alkohol sehr schwer löslich ist, so lässt er sich vom Naphtylsenöl leicht trennen. Er scheidet sich aus der noch heissen Lösung in perlmutterglänzenden Blättern aus, die bei 198—199° schmelzen.

Aus der Mutterlauge krystallisirt auf Zusatz von etwas Wasser das α -Naphtylsenöl aus, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 53° schmilzt.

Der Aethylenaether ist in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Die alkoholische Lösung wird von Thalliumoxydul weiss gefällt. Der Niederschlag wird beim

¹⁾ J. pr. Chem. 10,36. Siehe auch Ber. 15, 342.

Kochen nicht verändert. Die wesentlich besseren Ausbeuten liessen eine vollständige Analyse zu.

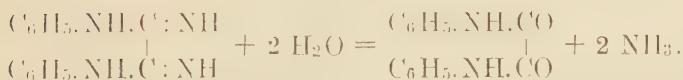
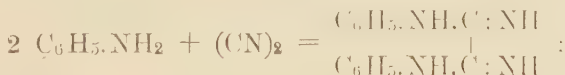
Anal yse:

- I. 0,2952 gr. Substanz gaben 0,6871 Kohlensäure und 0,1273 Wasser.
 II. 0,3048 gr. Substanz gaben 16,0 ccm. Stickstoff bei 21^o und 762 mm. Bar.
 III. 0,2879 gr. Substanz gaben 0,5540 BaSO₄.

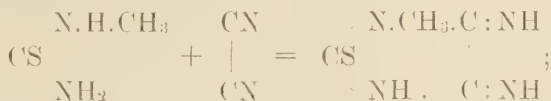
Berechnet für C ₁₃ H ₁₁ NS ₂ :			Gefunden:
C ₁₃	156	63,67	63,48 0/0
H ₁₁	11	4,49	4,78 „
N	14	5,72	5,99 „
S ₂	64	26,12	26,43 „
	245	100,00	

Einwirkung von Cyan auf die freien Basen.

Die aromatischen Amine absorbiren in alkoholischer Lösung leicht Cyan und liefern Additionsproducte, welche als Oxalylimidoderivate aufzufassen sind und durch Kochen mit Säuren in Oxamidderivate übergehen:



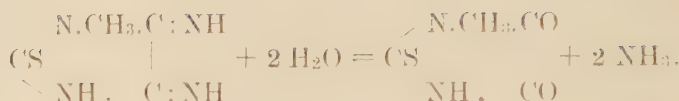
Ähnlich verhalten sich nach Untersuchungen von Maly¹⁾ und Andreasch²⁾ die Thioharnstoffe. Es entstehen zunächst Cyanide, welche dann durch Verseifung mit Säuren in Thioparabansäuren übergehen:



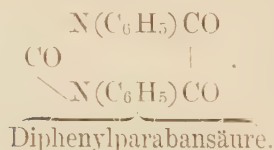
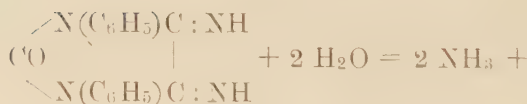
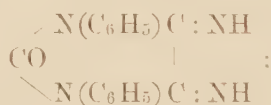
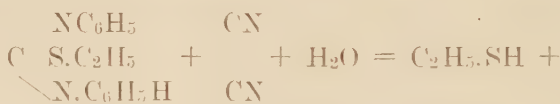
¹⁾ Annalen 66, 129; 73, 180.

J. pr. Chem. 104, 13.

²⁾ Berichte 14, 1447.



C. Reimarus hat die Einwirkung von Cyangas auf die Imidocarbaminthiosäureaether der Benzyl- und Phenylreihe studirt und gefunden, dass auch hier die Reaction ähnlich, wie oben verläuft, dass hierbei jedoch nicht die Thioverbindungen, sondern unter Mercaptanabspaltung die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, die Parabansäuren, entstehen:



Cyan wirkt auf den α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethylaether nicht so einfach ein, wie auf die entsprechenden Phenyl- und Benzylverbindungen, da die Base in Alkohol schwer löslich ist, die Einwirkung daher bei erhöhter Temperatur geschehen muss und deshalb eine grössere Menge harziger Substanzen entsteht, welche die Krystallisation sehr beeinträchtigen.

10 Gramm α -Methylbase wurden in heissem Alkohol gelöst und die bei möglichst mässiger Temperatur erhaltene Lösung mit Cyangas gesättigt. Aus der stark nach Mercaptan riechenden Lösung schieden sich beim Erkalten nur wenige

Krystalle aus, die zum Theil aus unveränderter Methylbase bestanden und, mit Thierkohle entfärbt, zwischen 140—146° schmolzen. Es war nicht möglich, das Reactionsproduct von der unveränderten Base zu trennen, da Säuren ein Verseifen des ersteren bewirken; auch führten Krystallisationsmittel nicht zum Ziele. In der Erwartung, dass sich das Verseifungsproduct wegen seiner Unlöslichkeit in Säuren leichter rein darstellen liesse, wurden die Krystalle in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure einige Zeit erhitzt. Beim Erkalten schieden sich kleine nadelförmige Krystalle aus, die mit Aether ausgewaschen und mehrmals umkrystallisirt, bei 246° schmolzen.

Wie die Analyse zeigte, waren diese Krystalle die erwartete Verbindung: Die α -Dinaphtylparabansäure, und die Reaction war demnach in derselben Weise verlaufen, wie dies Reimarus bei den entsprechenden Phenyl- und Benzylverbindungen nachgewiesen hat.

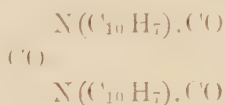
Aus der bei der ersten Krystallisation erhaltenen Mutterlauge lässt sich noch eine grössere Menge Dinaphtylparabansäure gewinnen, wenn man dieselbe mit verdünnter Salzsäure erhitzt und die sich ausscheidenden Krystalle in verdünnter alkoholischer Lösung mit Thierkohle reinigt. Die so gewonnene Säure bildet ebenfalls kleine, bei 246° schmelzende Nadeln.

Analysis:

- I. 0,3052 gr. Substanz gaben 0,8407 Kohlensäure und 0,1118 Wasser.
 II. 0,2691 gr. Substanz gaben 18,5 ccm. Stickstoff bei 18° und 759 mm. Bar.

Berechnet für $C_{23}H_{14}N_2O_3$:			Gefunden:
C_{23}	276	75,41	75,13 %
H_{14}	14	3,83	4,06 ..
N_2	28	7,65	7,93 ..
O_3	48	13,11	— ..
	366	100,00	

Die α -Dinaphthylparabansäure:



ist in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich, in Aether schwer-, in verdünnten Säuren und in Wasser unlöslich.

Gegen Alkali verhält sie sich genau so, wie die zusammengesetzten Parabansäuren im allgemeinen¹. Wird die Säure mit alkoholischem Kali einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure, α -Naphthylamin und Oxalsäure. Das α -Naphthylamin schied sich auf Zusatz von Wasser und beim Verdunsten des Alkohols am Boden des Gefässes als ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab und wurde nach der Hofmann'schen Carbylaminprobe und nach der von Liebermann empfohlenen Methode²) in alkoholischer Lösung mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol nachgewiesen, bei welcher letzterer Reaction eine gelbe, auf Zusatz von etwas Salzsäure in Roth bis Violett übergehende Färbung (Bildung von salzsaurem α -Azocamidonaphthalin) entstand. Die Oxalsäure wurde in der Weise nachgewiesen, dass man die Flüssigkeit verdampfte, den Rückstand mit Wasser aufnahm, mit Thierkohle entfärbte und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Calciumchlorid versetzte. Es entstand eine weisse Fällung von Calciumoxalat.

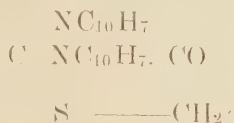
Einwirkung von Monochloressigsäure auf Dinaphthylsulfoharnstoff, die Imidocarbaminthiosäureaether und deren Umsetzungsproducte.

Monochloressigsäure wirkt auf Dinaphthylsulfoharnstoff ebenso glatt ein, wie auf Diphenylsulfoharnstoff. Trägt man molekulare Mengen α -Dinaphthylsulfoharnstoff in geschmolzene Monochloressigsäure ein, so entsteht unter starker Chlorwasser-

¹) A. W. Hofmann, J. 1831. 529.

²) A. 183. 265.

stoffentwicklung das dem Lange'schen¹⁾ Diphenylsulphydantoin entsprechende α -Dinaphtylsulphydantoin:



Dasselbe bildet gelbliche, kleine, glänzende, eckige Blättchen, die bei 176° schmelzen,²⁾ in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich sind. Durch Kochen mit Barytwasser, auch bei Zusatz von Alkohol, geht es nicht in die Dinaphtylsulphydantoin'säure über. Analog verhält sich das Diphenylsulphydantoin.

Analysis:

- I. 0,2671 gr. Substanz gaben 0,7317 Kohlensäure und 0,1103 Wasser.
- II. 0,2294 gr. Substanz gaben 15,5 ccm. Stickstoff bei 19° und 756 mm. Bar.
- III. 0,3914 gr. Substanz gaben 0,2564 BaSO₄.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₆ N ₂ SO:				Gefunden:
C ₂₃	276	75,00		74,73 %
H ₁₆	16	4,35		4,60 „
N ₂	28	7,61		7,73 „
S	32	8,69		8,99 „
O	16	4,35		— „
	368	100,00		

In derselben Weise, wie das α -Dinaphtylsulphydantoin erhält man aus β -Dinaphtylsulfoharnstoff und Monochloressigsäure das β -Dinaphtylsulphydantoin. Es ist bemerkenswerth, dass die Einwirkung der Monochloressigsäure auf den β -Dinaphtylsulfoharnstoff so glatt verläuft, während die Addition der Alkylhaloide nur unter Verharzung des grössten Theiles des Reactionsproductes geschieht.

1) Berichte 12. 595 und Inaug. Diss. Göttingen 1880.

2) Eigenthümlicherweise schmilzt auch das Diphenylsulphydantoin bei 176°.

Das β -Dinaphtylsulphydantoin ist äusserlich dem α -Dinaphtylsulphydantoin gleich und verhält sich auch gegen Lösungsmittel, wie dieses. Es schmilzt bei 174°. Durch Kochen mit Barythydrat geht es ebensowenig in die β -Dinaphtylsulthydantoinensäure über.

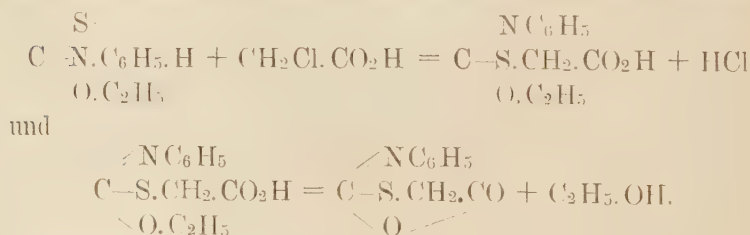
Analysis:

- I. 0,2932 gr. Substanz gaben 0,8041 Kohlensäure und 0,1179 Wasser.
- II. 0,2624 gr. Substanz gaben 17,5 ccm. Stickstoff bei 19° und 766 mm. Bar.
- III. 0,3587 gr. Substanz gaben 0,2360 BaSO₄.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₆ N ₂ SO:			Gefunden:
C ₂₃	276	75,00	74,80 %
H ₁₆	16	4,35	4,47 „
N ₂	28	7,61	7,73 „
S	32	8,69	9,03 „
O	16	4,35	— „
	368	100,00	

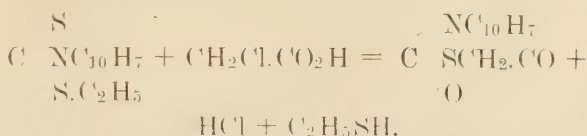
Auf die Imidocarbaminthiosäureaether, weder der Naphtyl- noch der Phenyl- oder der Tolyreihe, wirkt Monochloressigsäure nicht ein.

Liebermann¹⁾ hat aus dem Phenylsulfurethan und Monochloressigsäure das Phenylsenfölglycolid erhalten, dieselbe Verbindung, die Lange aus dem Diphenylsulphydantoin durch Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellt hat. Dasselbe entstand nach Liebermanns Annahme in der Weise, dass sich zuerst ein Zwischenproduct bildete, welches sich dann weiter in Alkohol und Phenylsenfölglycolid spaltete:



¹⁾ Annalen 207, 121.

Es lag der Gedanke nahe, dass die Einwirkung der Monochloressigsäure auf die Dithiocarbaminsäureaether (Dithio-urethane) in derselben Weise verlief, indem Mercaptan abgespalten und das an den Kohlenstoff doppelt gebundene Schwefelatom zur einfachen Bindung gelöst und den Glocolsäurerest anaddiren würde:



Da die Alkyläther der Naphtyldithiocarbaminsäure schwer in grösserer Menge zu erhalten waren, so wurde der Versuch mit den leichter darstellbaren entsprechenden Phenyl- und Tolyilverbindungen angestellt.

Das nach den Angaben von W. Will dargestellte Phenyl-dithiocarbaminsäureaethyl wurde mit der molekularen Menge Monochloressigsäure und der zehnfachen Menge stark verdünntem Alkohol unter Rückflusskühlung fünf Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die entweichenden Dämpfe wurden in Alkohol aufgefangen und mittelst des Quecksilber- und Bleisalzes als Aethylmercaptan identificirt. Aus der klaren Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten flache, nadelförmige Krystalle aus, die in heissem Wasser und in Alkohol und Aether löslich waren und bei 143° schmolzen.

Lange gibt den Schmelzpunkt des Phenylsenfölglycolides bei 148° an. Er hat auch zwei Krystallformen des Glycolides (Nadeln und Blättchen) beobachtet.

Die Analyse gab stimmende Zahlen für das Phenylsenfölglycolid.

Analysis:

- I. 1. 0,1994 gr. Substanz gaben 0,4098 Kohlensäure und 0,0769 Wasser.
2. 0,2659 gr. Substanz gaben 0,5451 Kohlensäure und 0,1008 Wasser.
- II. 0,2268 gr. Substanz gaben 14.5 ccm. Stickstoff bei 16° und 762,5 mm. Bar.
- III. 0,2988 gr. Substanz gaben 0,3669 BaSO₄.

Berechnet für $C_9H_7NSO_2$:

Gefunden:

			1.	2
C ₉	108	55.96	56.07 ^u / ₁₀	55.92
H ₇	7	3.63	4.26 „	4.21
N	14	7.25	7.41 „	—
S	32	16.58	16.87 „	—
O ₂	32	16.58	— „	—
	193	100.00		

Um die Substanz zu identificiren, wurde dieselbe mit Barytwasser erhitzt. Es schied sich ein Oel aus, das die Reactionen des Anilins zeigte. Die wässrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und gab dann, mit Eisenchloridlösung und Ammoniak versetzt, eine rothviolette Färbung, eine Reaction, die Andreasch¹⁾ entdeckt und zum Nachweis der Thioglycolsäure vorgeschlagen hat.

Es ging aus alledem hervor, dass die Einwirkung der Monochloressigsäure in der erwarteten Weise verlaufen war.

Wie der Aethyläther verhält sich auch der Propyl- und Allyläther des Phenylldithiourethans: man erhält dasselbe, bei 143° schmelzende Phenylsenfölglycolid. Mit dem entsprechenden Methyläther ist mir dagegen die Reaction nicht gelungen. Ich erhielt dabei ein Gemisch zweier Krystallformen, welches zwischen 165 und 171° schmolz und nicht getrennt werden konnte.

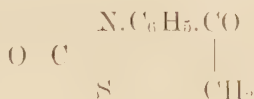
Derselbe Versuch gelang auch mit den von W. Will und Bielschowski dargestellten Tolyldithiourethanen.

Die o-Verbindung gibt mit Monochloressigsäure das bei 120° schmelzende, in feinen Nadeln krystallisirende o-Tolylsenfölglycolid, das bereits von Völtzkow²⁾ aus dem o-Tolylsulfurethan und Chloressigsäure dargestellt worden ist. Ebenso entsteht aus dem p-Tolyldithiourethan das von demselben Chemiker aus dem p-Tolylsulfurethan schon dargestellte p-Tolylsenfölglycolid, welches in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 159° schmilzt. (Völtzkow gibt 162° an.)

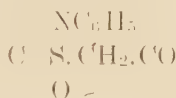
¹⁾ Berichte 12, 1385.

²⁾ Berichte 13, 1579.

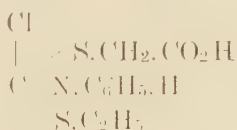
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hat Liebermann für das Phenylsenfölglycolid anfangs¹⁾ wegen seiner Bildung aus dem Diphenylsulphydantoïn mittelst Salzsäure die Constitution



gefolgert. Wegen seiner Entstehung aus dem Phenylsulfurethan und Monochloressigsäure glaubte er²⁾ dagegen, dasselbe als



auffassen zu müssen. Die erstere Formel, welche auch in Richters Lehrbuch der organischen Chemie Aufnahme gefunden hat und ebenso in der bereits erwähnten, vor Kurzem erschienenen Arbeit von Hantzsch und Weber³⁾ „über Thiazole“ als der Senfölessigsäureformel entsprechend angenommen ist, lässt sich recht wohl rechtfertigen, wenn man annimmt, dass sich zunächst ein Additionsproduct von der Formel:

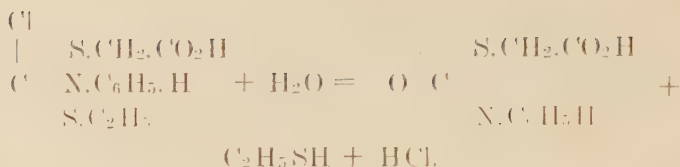


bildet, welches dann sofort unter Aufnahme der Elemente des Wassers das Chlor als Chlorwasserstoff und den Rest ($-\text{S.C}_2\text{H}_5$) als Mercaptan abspaltet, indem ein Sauerstoffatom an deren Stelle tritt und gleichzeitig Hydroxyl des Carboxyls mit dem Amidwasserstoff als Wasser austritt:

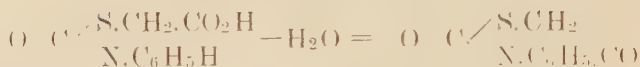
¹⁾ Berichte 12, 1594.

²⁾ Berichte 33, 276.

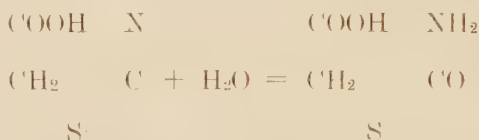
³⁾ Berichte 20, 3118.



und:

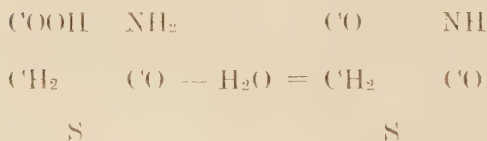


Eine solche successive Aufnahme und Abspaltung von Wasser haben Nencki und Claesson¹⁾ bei der Bildung der Senfölessigsäure aus der Rhodanessigsäure beobachtet:



Rhodanessigsäure Carbaminthioglycolsäure

und:

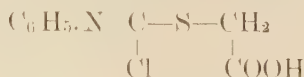


Senfölessigsäure.

Ähnlich lässt sich auch die Bildung des Phenylsenfölglycolides aus dem Phenylsenfö und Chloressigsäure, wofür Liebermann folgendes Schema aufgestellt:

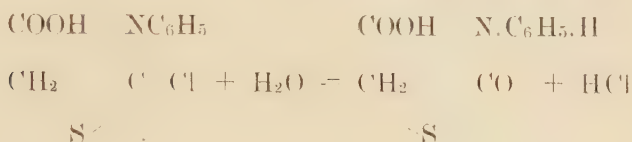


erklären, indem man das Zwischenproduct

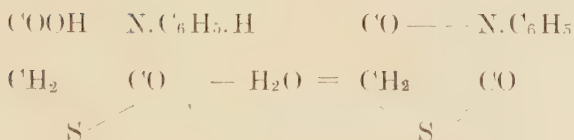


¹⁾ Berichte 10. 1347.

annimmt, welches sich dann in folgender Weise zersetzt:



und:



Phenylsenfölglycolid.

Anders, wie die Alkylaether der Dithiocarbaminsäuren verhalten sich die Alkylenaether derselben gegen Monochloressigsäure.

Wird der Aethylenaether der Phenyldithiocarbaminsäure mit Monochloressigsäure (gleiche Moleküle) und Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, so entweicht neben Salzsäuredämpfen in Strömen Thioglycolsäure, welche nach der Andreasch'schen Reaction leicht nachgewiesen werden konnte. Aus der klaren Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten flache, nadelförmige, farblose Krystalle aus, die bei 79° schmelzen und in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind.

Wie die Analyse ergab, bestanden dieselben aus dem Will'schen Aethylenaether der Phenylcarbaminthiosäure.

Analyse:

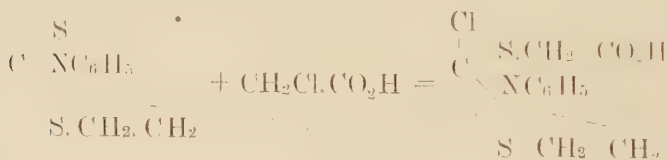
- I. 0,3028 gr. Substanz gaben 0,6672 Kohlensäure und 0,1449 Wasser.
- II. 0,2794 gr. Substanz gaben 19,5 ccm. Stickstoff bei 18° und 758 mm. Bar.
- III. 0,2947 gr. Substanz gaben 0,3895 BaSO₄.

Berechnet für C_9H_9NSO :

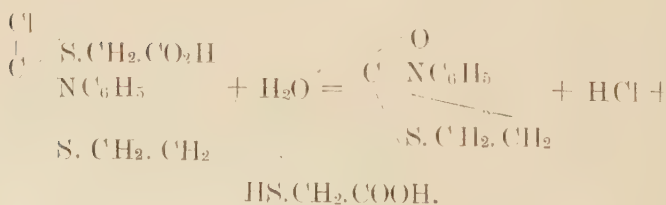
Gefunden:

C ₉	108	60,33	60,11 %
H ₉	9	5,03	5,32 „
N	14	7,82	8,04 „
S	32	17,88	18,15 „
O	16	8,94	— — „
	179	100.00	

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff und Thioglycolsäure lässt sich nur in der Weise erklären, dass analog, wie bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf die Dithiourethane, ein Additionsproduct entstehe, welches, noch leichter zersetzlich, wie das entsprechende Will'sche Jodmethyl-Additionsproduct, sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die erwähnten Substanzen spaltet. Der Prozess lässt sich leicht durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



und:



Es ist mir nicht gelungen, das Zwischenproduct zu isoliren. Nimmt man bei der Einwirkung der Chloressigsäure statt des Alkohols Benzol oder Eisessig, so erfolgt keine Reaction, ebenso wenig, wenn man das Dithiourethan in geschmolzene Chloressigsäure einträgt.

Der Versuch wurde auch mit den Aethylenaethern der α -Naphtyldithiocarbaminsäure und der beiden Tolyldithiocarbaminsäuren (ortho- und para-) angestellt. Auch hier verlief

derselbe in der oben erwähnten Weise. Man erhielt den α -Naphtylcarbaminthiosäureaethylenaether (Schmelzpunkt 102^0), bezüglich die beiden von W. Will und Bielschowski dargestellten Aethylenaether der Tolyicarbaminthiosäuren.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit ist in der Zeit vom Beginn des Sommersemesters 1887 bis gegen Ende dieses Wintersemesters im I. chemischen Universitätslaboratorium der Königl. Friedrichs-Wilhelms-Universität zu Berlin auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. W. Will ausgeführt worden.

Es möge mir vergönnt sein, an dieser Stelle diesem meinem hochverehrten Lehrer für die überaus freundliche Theilnahme und Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. A. W. Hofmann bin ich zu grossem Danke verpflichtet.



Vita.

Ferdinandus Hubertus Evers natus sum anno hujus saeculi LIX die XVIII. mensis Decembris, patre Henrico matre Catharina e gente Seithümmer, quorum illum anno LXXXIII morte mihi ereptum valde lugeo. Fidei addictus sum catholicae.

Ab anno LXXI gymnasium quod dicitur reale Düsseldorfense per octo annos frequentavi; deinde arti pharmacopolae me dedicavi Auctumno a. LXXXIV inter cives almae matris Berolinensis receptus, studio pharmaciae, inprimis chemiae operam dedi. Viros audivi clarissimos Christiani (†), du Bois-Reymond, Eichler (†), Gabriel, Garcke, Hofmann, Jessen, Liman, Pinner, Schwendener, Tiemann, Tschirsch, W. Will. Exercitationibus chemicis interfui per sex semestria in primo universitatis laboratorio chemico viri illustrissimi A. W. Hofmann.

Omnibus his viris clarissimis cum omnibus tum A. W. Hofmann et W. Will gratias quam maximas habeo semperque habebo.
